

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Tanaman Jagung**

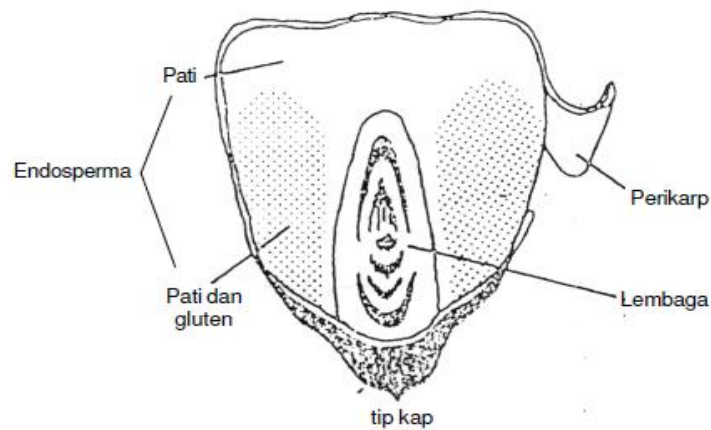
Jagung adalah salah satu tanaman pangan penghasil karbohidrat yang terpenting di dunia, selain gandum dan padi. Selain mengandung karbohidrat, banyak senyawa kimia yang bermanfaat bagi kesehatan terkandung didalamnya, antara lain protein, lemak, kalsium (Ca) , fosfor (P), vitamin, dan senyawa lainnya. Tanaman jagung merupakan salah satu jenis tanaman pangan biji-bijian (serelia) dari keluarga rumput-rumputan. Gambar jagung dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Jagung

##### **2.1.1. Struktur Biji Jagung**

Berdasarkan strukturnya, biji jagung matang biasanya memiliki 4 bagian utama yaitu perikarp, lembaga, endosperm, dan tip kap. Perikarp adalah lapisan pembungkus biji yang berubah cepat selama proses pembentukan biji. Lapisan ini membentuk membran yang dikenal dengan kulit biji yang secara morfologi adalah bagian endosperm (Inglett, 1987). Lembaga merupakan bagian yang cukup besar pada biji jagung, lembaga meliputi 11,5% dari bobot biji jagung keseluruhan. Struktur biji jagung dapat dilihat pada Gambar 2.



Sumber : Suarni, 2008

Gambar 2. Struktur Biji Jagung

Lembaga sendiri tersusun atas dua bagian yaitu skutelum dan poros embrio (*embryonic axis*). Endosperm merupakan bagian terbesar dari biji jagung, yaitu sekitar 85%, hampir seluruhnya terdiri atas karbohidrat bagian yang lunak (*floury endosperm*) dan bagian yang keras (*horny endosperm*) (Wilson, 1981). Sedangkan tip cap adalah bagian yang menghubungkan biji dengan janggol.

#### 2.1.2. Komposisi Kimia Jagung

Komponen utama jagung adalah pati, yaitu sekitar 70 % dari bobot biji. Komponen karbohidrat lain adalah gula sederhana, yaitu glukosa, sukrosa, dan fruktosa, 1-3 % dari bobot biji. Komposisi kimia jagung berdasarkan berat kering tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia jagung berdasarkan bobot kering

Komponen (%)	Biji utuh	Endosperma	Lembaga	Kulit ari	Tip cap
Protein	3,7	8,0	18,4	3,7	9,1
Lemak	1,0	0,8	33,2	1,0	3,8
Serat kasar	86,7	2,7	8,8	86,7	-
Abu	0,8	0,3	10,5	0,8	1,6
Pati	71,3	87,6	8,3	71,3	5,3
Gula	0,3	0,6	10,8	0,3	1,6

Sumber : Inglett, 1987

Pati itu sendiri terdiri dari atas 2 polimer glukosa yaitu amilosa dan amilopektin. Komposisi amilosa dan amilopektin di dalam biji jagung terkendali secara genetika. Secara umum, jagung mengandung 20-35% amilosa dan 70-75% amilopektin. Kandungan amilopektin pada jagung berpengaruh terhadap sifat sensoris jagung, terutama tekstur dan rasa. Semakin tinggi kandungan amilopektin, tekstur dan rasa jagung semakin lunak.

Analisa kimia biji jagung menunjukkan bahwa masing – masing fraksi mempunyai sifat yang berbeda. Proses pengolahan dengan menghilangkan sebagian dari fraksi biji jagung akan mempengaruhi mutu gizi produk akhir. Informasi komposisi kimia tersebut bermanfaat bagi industri pangan untuk menentukan jenis bahan dan proses yang harus dilakukan agar diperoleh mutu produk yang sesuai dengan yang diinginkan.

Kulit ari jagung dicirikan oleh kandungan serat kasar yang tinggi, yaitu 86,7 % (Tabel 1), yang terdiri dari atas hemiselulosa ( 67% ), selulosa (23%), dan lignin (0,1 %) (Burge dan Duensing, 1989). Di sisi lain, endosperma kaya akan pati (87,6 %) dan protein (8 %), sedangkan kadar lemaknya relatif rendah (0,8 %). Lembaga dicirikan oleh tingginya kadar lemak (33 %), protein (18,4 %), dan mineral (10,5 %).

## **2.2 Pati Jagung**

Pati merupakan senyawa polisakarida yang terdiri dari ikatan monosakarida yang berikatan melalui ikatan oksigen. Monomer dari pati adalah glukosa yang berikatan dengan  $\alpha$ -glikosidik, yaitu ikatan kimia yang menggabungkan 2 molekul monosakarida yang berikatan kovalen terhadap sesamanya. Pati banyak terdapat pada tumbuhan terutama pada biji-bijian, umbi-umbian. Berbagai macam pati tidak sama sifatnya, tergantung dari panjang rantai atom karbonnya, serta lurus atau bercabang.

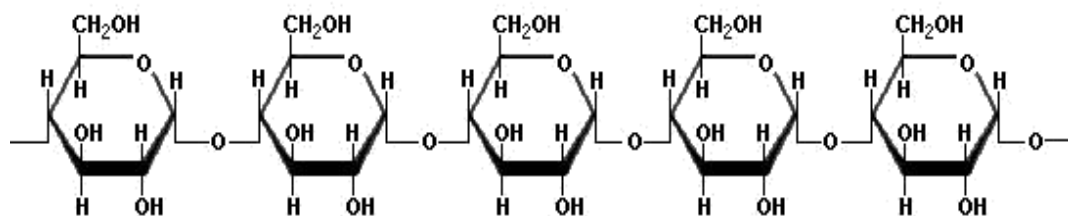
Dalam bentuk aslinya secara alami pati merupakan butiran-butiran kecil yang sering disebut granula. Bentuk dan ukuran granula merupakan karakteristik setiap jenis pati, karena itu digunakan untuk identifikasi (Hill dan Kelley, 1942). Selain

ukuran granula karakteristik lain adalah bentuk, keseragaman granula, lokasi hilum, serta permukaan granulanya (Hodge dan Osman, 1976).

Pati merupakan zat tepung dari karbohidrat suatu polimer senyawa glukosa yang tersusun paling sedikit oleh tiga komponen utama yaitu amilosa, amilopektin dan material antara seperti, protein dan lemak. Umumnya pati mengandung 15 – 30% amilosa, 70 – 85% amilopektin dan 5 – 10% material antara. Struktur dan jenis material antara tiap sumber pati berbeda tergantung sifat-sifat botani sumber pati tersebut. Secara umum dapat dikatakan bahwa pati biji-bijian mengandung bahan antara yang lebih besar dibandingkan pati batang dan pati umbi (Bank dan Greenwood, 1975).

### 2.2.1. Amilosa

Amilosa merupakan bagian polimer dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4) dari unit glukosa dan pada setiap rantai terdapat 500-2000 unit D-glukosa, membentuk rantai lurus yang umumnya dikatakan sebagai linier dari pati (Hee-Joung An, 2005). Struktur rantai amilosa dapat dilihat pada Gambar 3.



Sumber : Agustien Zulaidah, 2008

Gambar 3. Struktur rantai amilosa

Meskipun sebenarnya amilosa dapat dihidrolisa dengan  $\beta$ -amilase pada beberapa jenis pati tidak diperoleh hasil hidrolisis yang sempurna, Saat  $\beta$ -amilase menghidrolisis amilosa menjadi unit-unit residu glukosa dengan memutus ikatan  $\alpha$ -(1,4) dari ujung non pereduksi rantai amilosa menghasilkan maltosa.

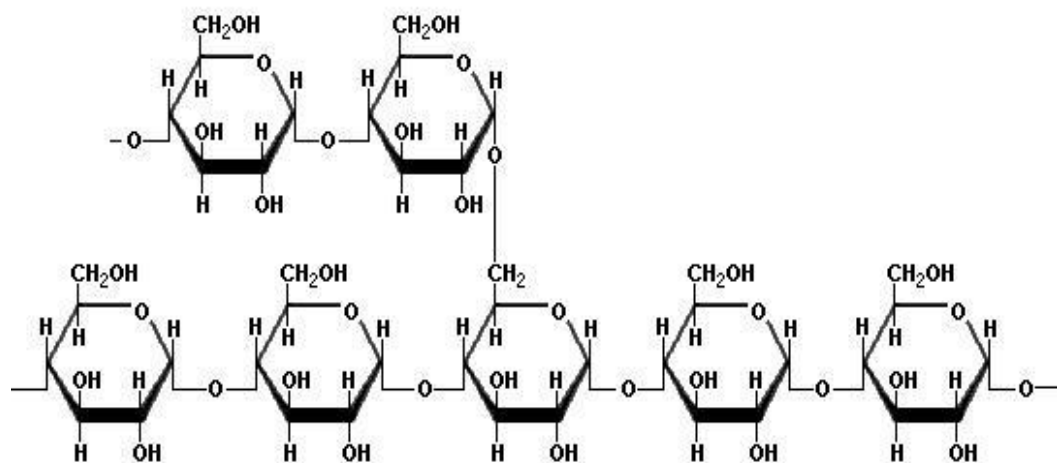
Banyak satuan glukosa dalam setiap rantai tergantung pada sumbernya. Biasanya setiap rantai mengandung 850 atau lebih unit glukosa dan dari setiap rantai

lurus tersebut terdapat satu titik cabang ikatan  $\alpha$ -(1,6) glikosida. Berat molekul amilosa beragam tergantung pada sumber dan metoda ekstraksi yang digunakan.

Suatu karakteristik dari amilosa dalam suatu larutan adalah kecenderungan membentuk koil yang sangat panjang dan fleksibel yang selalu bergerak melingkar. Struktur ini mendasari terjadinya interaksi iodamilosa membentuk warna biru

### 2.2.2. Amilopektin

Amilopektin merupakan polimer yang memiliki rantai cabang dengan ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik dan ikatan  $\alpha$ -(1,6)-glikosidik di tempat percabangannya. Setiap cabang terdiri atas 25 - 30 unit D-glukosa. Ikatan percabangan tersebut berjumlah sekitar 4 - 5 % dari seluruh ikatan yang ada pada amilopektin (Hodge dan Osman, 1976 ; Fennema, 1976). Struktur rantai amilopektin dapat dilihat pada Gambar 4.



Sumber : Agustien Zulaidah, 2008

Gambar 4. Struktur rantai amilopektin

Biasanya amilopektin mengandung 1000 atau lebih unit molekul glukosa untuk setiap rantai. Berat molekul amilopektin glukosa untuk setiap rantai bervariasi tergantung pada sumbernya. Amilopektin pada pati umbi-umbian mengandung sejumlah kecil ester fosfat yang terikat pada atom karbon ke 6 dari cincin glukosa (Greenwood dan Munro, 1976).

Amilopektin dan amilosa mempunyai sifat fisik yang berbeda. Amilosa lebih mudah larut dalam air dibandingkan amilopektin. Bila amilosa direaksikan dengan larutan iod akan membentuk warna biru tua, sedangkan amilopektin akan membentuk warna merah.

Dalam produk makanan amilopektin bersifat merangsang terjadinya proses mekar (*puffing*) dimana produk makan yang berasal dari pati yang kandungan amilopektinnya tinggi akan bersifat ringan, porus, garing dan renyah. Kebalikannya pati dengan kandungan amilosa tinggi, cenderung menghasilkan produk yang keras, pejal, karena proses mekarnya terjadi secara terbatas.

Pada struktur granula pati, amilosa dan amilopektin ini tersusun dalam suatu cincin-cincin. Jumlah cincin dalam suatu granula kurang lebih berjumlah 16, ada yang merupakan cincin lapisan *amorf* dan cincin yang merupakan lapisan semi-kristal (Hustiany, 2006). Amilosa merupakan fraksi gerak, yang artinya dalam granula pati letaknya tidak pada satu tempat, tergantung dari jenis pati. Secara umum amilosa terletak diantara molekul-molekul amilopektin dan secara acak berada selang-seling diantara daerah *amorf* dan kristal (Oates, 1997).

### 2.2.3. Granula Pati

Zat pati terdiri dari butiran-butiran kecil yang disebut granula. Granula pati mempunyai bentuk dan ukuran yang berbeda-beda tergantung dari sumbernya. Pada umumnya granula pati tidak terdapat dalam keadaan murni karena adanya zat antara misalnya protein dan lemak. Granula pati sedikitnya mengandung tiga komponen yaitu amilosa, amilopektin dan bahan antara. Bahan antara tersebut terdapat 5 – 10%.

Bentuk granula pati secara fisik berupa semikristalin yang terdiri dari unit kristal dan unit *amorf*. Unit kristal lebih tahan terhadap perlakuan asam kuat dan enzim. Bagian *amorf* dapat menyerap air dingin sampai 30% tanpa merusak struktur pati secara keseluruhan (Hodge dan Osman, 1976). Sampai saat ini diduga bahwa amilopektin merupakan komponen yang bertanggung jawab terhadap sifat-sifat kristal dari granula pati (Bank dan Greenwood, 1975).

Pemeriksaan dengan *polarizing microscope* memperlihatkan bahwa pati dengan amilopektin tinggi tetap memperlihatkan pola *birefringence* seperti pati normal, sementara pati dengan kandungan amilosa yang tidak tinggi dan tidak memperlihatkan pola seperti dari normal (Baker dan Whelan, 1950).

Menurut Kulp (1975) pati yang berasal dari biji-bijian tertentu hanya mengandung amilopektin saja yang dikenal dengan istilah “*waxy*” atau lilin. Spesies yang penting adalah sorgum lilin, jagung lilin dan berat lilin.

Sifat *birefringence* dari granula pati adalah sifat merefleksikan cahaya terpolarisasi sehingga di bawah mikroskop terlihat hitam-putih. Pada waktu granula mulai pecah sifat *birefringence* ini akan hilang.

Kisaran suhu yang menyebabkan 90% butir pati dalam air panas membengkak sedemikian rupa sehingga tidak kembali ke bentuk normalnya disebut “*Birefringence End Point Temperature*” atau disingkat BEPT (Winarno, 2002).

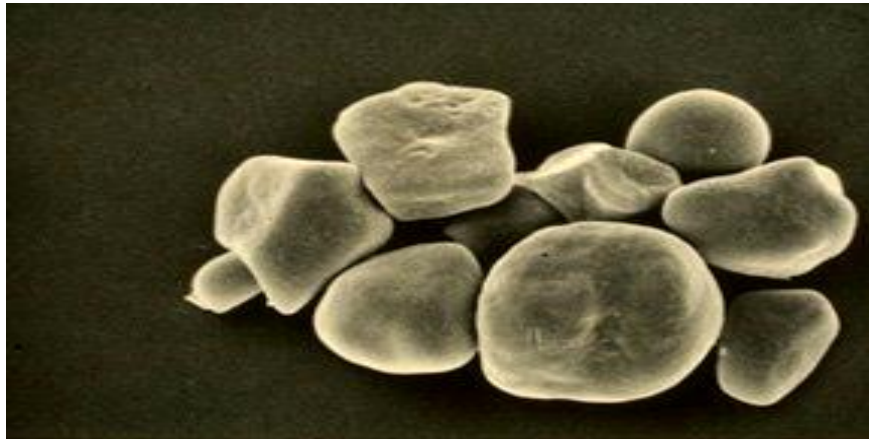
Dalam keadaan murni granula pati berwarna putih, mengkilat, tidak berbau dan tidak berasa. Secara mikroskopik terlihat bahwa granula pati dibentuk oleh molekul-molekul yang membentuk lapisan tipis yang tersusun terpusat. Granula pati bervariasi dalam bentuk dan ukuran, ada yang berbentuk bulat, oval, atau bentuk tak beraturan demikian juga ukurannya, mulai kurang dari 1 mikron sampai 150 mikron ini tergantung sumber patinya. Sifat kimia granula beberapa jenis pati tercantum pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat granula beberapa jenis pati

Jenis Pati	Bentuk Granula	Ukuran Granula (µm)	Diameter (µm)	Kandungan amilosa/amilopektin (% rasio)
Sagu	Elips agak terpotong	20-60	15	27/23
Jagung	Poligonal	5-25	15	26/74
Tapioka	Oval	5-35	33	17/83
Gandum	Elips	2-35	15	25/75

Sumber : Knight, 1969

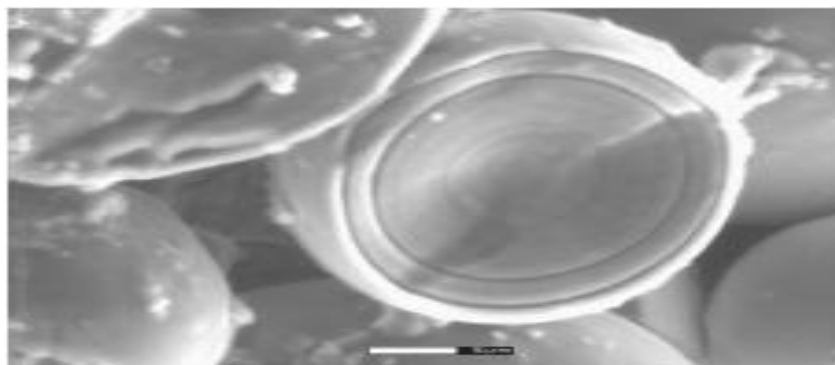
Ukuran granula memperlihatkan entalpi dan kisaran suhu gelatinisasi yang lebih besar (Singh, 2005). Granula pati dapat menyerap air dan membengkak, tetapi tidak dapat kembali seperti semula disebut retrogradasi. Struktur granula pati jagung dapat dilihat pada Gambar 5.



Sumber : <http://indoslayer.wordpress.com/2011/09/27/gelatinasi-pati/>

Gambar 5. Struktur granula pati jagung pada suhu 30°C

Air yang terserap dalam molekul akan merusak ikatan hidrogen dan mengalami pembengkakan. Hal ini biasanya terjadi pada proses gelatinisasi. Pati jagung mempunyai ukuran poligonal dan ukuran yang cukup besar serta tidak homogen. Granula yang lebih kecil akan memperlihatkan ketahanan yang lebih kecil terhadap perlakuan panas dan air dibanding granula yang besar. Struktur cincin amilosa dan amilopektin dalam granula pati terlihat pada Gambar 6.



Sumber : Anonim, 2002

Gambar 6. Struktur cincin amilosa dan amilopektin dalam granula pati

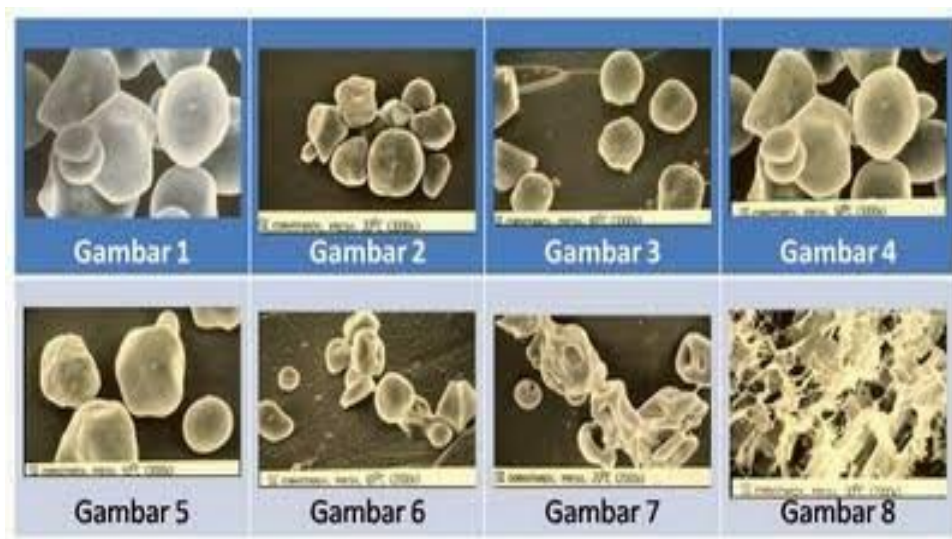


Pada struktur granula pati, amilosa dan amilopektin tersusun dalam suatu cincin-cincin. Jumlah cincin dalam suatu granula kurang lebih berjumlah 16, dimana sebagian berbentuk lapisan *amorf* dan sebagian berbentuk lapisan semikristal.

#### 2.2.4. Gelatinisasi Pati

Gelatinisasi adalah perubahan yang terjadi pada granula pati pada waktu mengalami pembengkakan yang luar biasa dan tidak dapat kembali ke bentuk semula (Winarno,2002). Gelatinisasi disebut juga dengan peristiwa koagulasi koloid yang mengakibatkan terperangkapnya air. Gelatinisasi tidak dapat kembali ke bentuk semula karena terjadinya perubahan struktur granula pada suhu tertentu.

Pada struktur granula pati, amilosa dan amilopektin dihubungkan dengan ikatan hidrogen. Apabila granula tersebut dipanaskan di dalam air, maka energi panas akan menyebabkan ikatan hidrogen terputus, dan air masuk kedalam granula pati. Air yang masuk selanjutnya membentuk ikatan hidrogen dengan amilosa dan amilopektin. Proses gelatinasi pada pati dapat dilihat pada Gambar 7.



Sumber : [www.foodchem-studio.com](http://www.foodchem-studio.com)

Gambar 7. Proses gelatinisasi pada pati

Meresapnya air ke dalam granula menyebabkan terjadinya pembengkakan granula pati. Sehingga ukuran granula akan meningkat sampai batas tertentu

sebelum akhirnya granula pati tersebut pecah. Pecahnya granula keluar menyebabkan amilosa dan amilopektin berdifusi keluar. Pecahnya granula ini disebabkan karena jumlah gugus hidroksil pada pati sangat besar, maka kemampuan menyerap air juga sangat besar.

Biasanya pembengkakan pati diikuti dengan peningkatan viskositas. Semakin besar pembengkakan granula, maka viskositas semakin besar. Setelah pembengkakan maksimum, dan granula pati pecah, dan pemanasan tetap dilanjutkan dengan suhu konstan maka akan terjadi penurunan viskositas akibat proses degradasi.

Suhu gelatinisasi adalah suhu dimana granula-granula pati akan mulai mengalami pembengkakan akibat putusnya ikatan hidrogen sehingga granula pati akan meresap air dan menyebabkan peningkatan volume granula dan viskositas pati. Suhu gelatinasi berbeda-beda bagi tiap jenis pati dan merupakan suatu kisaran. Menurut Singh, dkk., (2005) suhu gelatinasi pati jagung berkisar antar 69°C – 72°C. Rachman (2007) menyatakan bahwa gelatinisasi merupakan fenomena kompleks yang tergantung pada :

1. Ukuran Granula

Pada umumnya granula yang besar membentuk gel lebih lambat sehingga mempunyai suhu gelatinasi yang lebih tinggi daripada granula yang kecil.

2. Persentase amilosa

Pati yang memiliki amilosa dengan kadar tinggi maka suhu gelatinasi juga akan tinggi.

3. Bobot molekul

Makin besar bobot molekul maka dari granula pati pembentukan gel akan semakin lambat.

4. Derajat kristalisasi dari molekul pati didalam granula

Makin besar derajat kristalisasi dari granula pati, maka pembentukan gel semakin lambat.

### 2.3 Modifikasi Pati

Modifikasi adalah pati yang gugus hidroksilnya telah mengalami perubahan dengan reaksi kimia yang dapat berupa esterifikasi, eterifikasi, atau oksidasi (Flenche, 1985). Pati yang telah termodifikasi akan mengalami perubahan sifat yang dapat disesuaikan untuk keperluan-keperluan tertentu. Sifat-sifat yang diinginkan adalah pati yang memiliki viskositas yang stabil pada suhu tinggi dan rendah, daya tahan terhadap mekanis yang baik serta daya pengental yang tahan terhadap kondisi asam dan suhu sterilisasi (Wirakartakusuma, 1989).

Proses modifikasi pati dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu ukuran partikel, temperatur, waktu reaksi,.

#### 1. Ukuran Partikel

Ukuran partikel dalam proses modifikasi pati berpengaruh terhadap laju reaksi. Semakin kecil ukuran pati maka semakin cepat reaksi berlangsung karena ukuran partikel yang kecil akan meningkatkan luas permukaan serta meningkatkan kelarutan dalam air (Saraswati, 1982).

#### 2. Temperatur

Secara umum temperatur berhubungan dengan laju reaksi. Makin tinggi temperatur, maka reaksi akan berlangsung lebih cepat. Hal ini disebabkan konstanta laju reaksi meningkat dengan meningkatnya temperatur operasi.

#### 3. Waktu reaksi

Waktu reaksi berpengaruh terhadap tekstur pati yang dihasilkan. Waktu reaksi yang terlalu cepat mengakibatkan reaksi belum berjalan sempurna sedangkan jika waktu reaksi terlalu lama mengakibatkan tekstur yang kasar akibat dinding sel pati yang pecah sehingga terjadi pelubangan dari granula pati termodifikasi, hal ini menyebabkan permukaan yang tidak rata.

#### 4. Konsentrasi Substrat

Konsentrasi substrat atau perbandingan penggunaan air dan pati menjadi penting terkait dengan kelarutan pati dan efisiensi penggunaan pelarut dalam proses reaksi modifikasi. Herawati (2011) melakukan penelitian substitusi pati ester dengan menggunakan konsentrasi substrat 30% dan 40%. Hasilnya

menunjukkan bahwa semakin meningkat jumlah substrat dan konsentrasi asam yang ditambahkan, semakin tinggi nilai DS pati ester yang dihasilkan.

#### 5. Konsentrasi Bahan Kimia

Konsentrasi substrat sangat mempengaruhi DS, polimerasi, dekstrinasi maupun optimasi proses lainnya. Semakin meningkat penggunaan bahan kimia untuk proses modifikasi, semakin tinggi nilai DS.

#### 6. Kombinasi faktor

Demikian halnya untuk proses lain yang menggunakan bahan kimia untuk proses modifikasi, optimasi proses dan produk dapat dilakukan. Kombinasi beberapa faktor yang memengaruhi parameter dalam modifikasi pati dapat digunakan untuk menghasilkan karakteristik fisiko kimia tertentu dari pati termodifikasi.

Perlakuan modifikasi pati ini dapat mencakup penggunaan panas, asam, alkali, zat pengoksidasi atau bahan kimia lainnya yang akan menghasilkan gugus kimia baru dan atau perubahan bentuk, ukuran serta struktur molekul pati. Pati dapat dimodifikasi melalui cara hidrolisis, oksidasi, *cross-linking* atau *cross* dan substitusi (Koswara, 2009). Berikut macam-macam modifikasi pati :

##### A. Pati Termodifikasi Asam

Pati termodifikasi asam dibuat dengan menghidrolisis pati dengan asam dibawah suhu gelatinisasi, pada suhu sekitar 52°C. sehingga ukuran molekul menjadi lebih rendah dan meningkatkan kecenderungan pasta untuk dapat membentuk gel.

##### B. Pati Termodifikasi Hidrolisis Enzim

Pati termodifikasi ini dibuat dengan menghidrolisis enzim. Sehingga akan memecah rantai pada pati baik amilosa maupun amilopektin.

##### C. Pati Termodifikasi dengan Ikatan Silang

Pati termodifikasi ini dibuat dengan cara mereaksikan pati dengan reagen bi atau polifungsional seperti sodium trimetaphosphate, phosphorus oxychloride,

epichlorohydrin sehingga dapat membentuk ikatan silang pada molekul pati. Karakteristik dari pati *cross-linking* adalah suhu gelatinisasi pati menjadi meningkat, pati tahan pada pH rendah dan pengadukan (Miyazaki, 2006).

#### D. Pati Termodifikasi dengan Oksidasi

Pati dapat dioksidasi dengan aktivitas dari beberapa zat pengoksidasi dalam suasana asam, netral atau larutan alkali. Penurunan viskositas pati karena proses oksidasi akan menyebabkan produk lebih mudah dioksidasi lagi menjadi turunannya (derivatnya) dan pengaruh yang sama dapat dihasilkan dari oksidasi derivat pati atau menderivatkan pati teroksidasi.

#### E. Pati Termodifikasi secara Substitusi

Pati yang termodifikasi dengan cara substitusi akan menghasilkan pati tersubstitusi. Pati ini dibuat dari pati dalam bentuk granula dan substitusi tingkat rendah akan menginterupsi secara linier, mencegah retrogradasi, meningkatkan *water binding capacity*, menurunkan suhu gelatinasi dan mengubah kejernihan pasta. Terdapat 2 kelompok dalam pati tersubstitusi, yang didasarkan pada senyawa yang mensubstitusinya yaitu pati ester (pati asetat, pati phosphate, dan pati sukinat) dan pati eter yang meliputi *carboxy methyl starch* dan *hydroxyl propyl starch*.

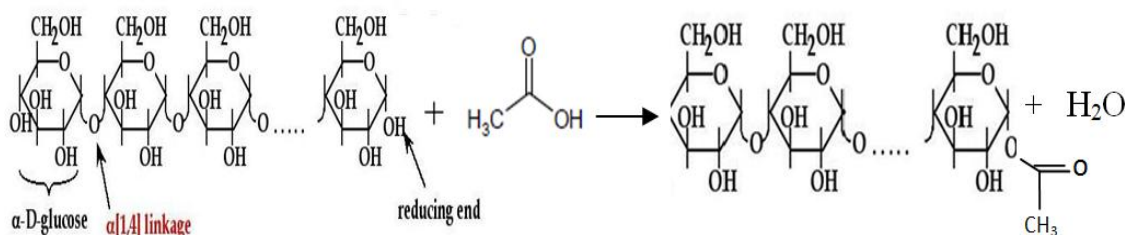
### 2.4. Pati Termodifikasi dengan Proses Asetilasi

Pati asetat merupakan salah satu pati termodifikasi secara kimia yang banyak digunakan di industri, yang diperoleh dengan cara esterifikasi pati menggunakan asetat anhidrida yang dikenal dengan proses asetilasi (Jarowenko, 1989 di dalam Wurzburg, 1989). Pati asetat termasuk pati ester karena dihasilkan dari reaksi esterifikasi antara pati dengan bahan pengesterifikasi (Fleche, 1985). Pati asetat memiliki sifat-sifat yang lebih baik dari pada pati alaminya (Wurzburg, 1989). Metode modifikasi pati secara asetilasi dengan derajat substitusi (*degree of substitution* = DS) yang rendah telah digunakan secara luas oleh industri makanan selama bertahun-tahun. Hal ini disebabkan oleh keunggulan sifat fisika-kimia

yang dimiliki oleh pati terasetilasi seperti suhu gelatinisasi, *swelling power*, *solubility*, dan tingkat kejernihan pasta (*paste clarity*) yang tinggi, serta memiliki stabilitas penyimpanan dan pemasakan yang lebih baik jika dibandingkan dengan pati asalnya. Selain itu, kualitas produk yang dihasilkan dari pati terasetilasi lebih stabil dan tahan terhadap retrogradasi.

Metode asetilasi merupakan metode yang sangat penting untuk memodifikasi karakteristik pati. Biasanya reagen yang digunakan adalah asam asetat, asetat anhidrat, dan asam suksinat dengan bantuan katalis NaOH. Karena reaksi akan cepat bereaksi pada kondisi alkali. Metode ini dapat memberikan efek pengentalan (sebagai *thickening agent*) pada berbagai makanan. Reagen yang biasa digunakan pada metode asetilasi adalah vinil asetat, asam asetat, dan asetat anhidrat.

Sifat fisika-kimia pada pati yang terasetilasi biasanya dipengaruhi oleh jumlah distribusi gugus asetil ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) menggantikan gugus hidroksil ( $\text{OH}-$ ) pada pati. Reaksi esterifikasi pati dengan asam asetat glasial dapat dilihat pada gambar 8.

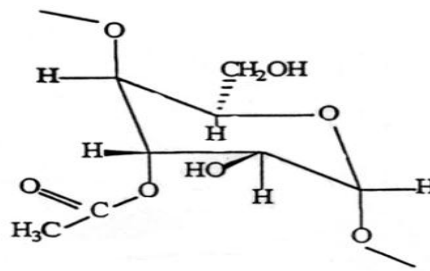


Sumber : Agustien Zulaidah, 2008

Gambar 8. Reaksi Esterifikasi dengan Asam Asetat Glasial

Dibandingkan dengan pati ikatan silang, pati substitusi masih mengalami penurunan viskositas selama proses pemanasan (tidak stabil oleh pemanasan) dan kurang tahan oleh kondisi asam. Pati ini dapat digunakan untuk produk-produk pangan yang dibekukan yang menggunakan bahan pembentuk gel atau pengisi.

Pati asetat umumnya memiliki stabilitas viskositas dan kejernihan pasta yang lebih baik, daya tahan terhadap retrogradasi yang lebih tinggi dan stabilitas pada suhu yang rendah baik dibandingkan pati alaminya. Pati asetat memiliki kelarutan dan daya pembengkakan yang lebih tinggi daripada pati alaminya (Singh dan Sodhi, 2004).



Sumber: de Graaf et al., (1998)

Gambar 9. Struktur kimia pati asetat

Kekuatan gel pati asetat tergantung pada derajat substitusi (DS). Pati asetat dengan nilai DS yang semakin tinggi menunjukkan kekuatan gel yang semakin rendah. (Singh dan Sodhi, 2004). Fennema (1985) menyatakan bahwa pati asetat dengan DS yang lebih tinggi memiliki kemampuan yang lebih rendah untuk membentuk gel. Betancur (1997), menambahkan bahwa pati asetat memiliki daya tahan yang tinggi untuk mengalami sineresis ketika pasta pati didinginkan. Penambahan gugus asetil secara dratis menurunkan atau bahkan menghilangkan terjadinya sineresis pada gel pati.

Tingkat asetilasi juga dapat dibatasi hingga dapat memperbaiki sifat-sifat yang diperlukan. Pati asetat banyak diaplikasikan pada persiapan produk beku seperti es krim, *cheese cake*, dan produk lainnya. Berdasarkan *JECFA*, standar mutu produk modifikasi pati dengan cara asetilasi harus memiliki gugus karboksil tidak melebihi 2,5 %.

## 2.5 Pati Esterifikasi

Pati ester adalah pati yang gugus hidroksilnya telah tersubstitusi oleh gugus ester (gugus asetil, gugus suksinat, dll). Pati ester yang dapat digunakan sebagai bahan tambahan makan adalah pati asetat dan pati suksinat. Pati suksinat dapat dimanfaatkan lebih lanjut untuk produk pangan beku dalam kaleng serta materi enkapsulasi *flavor* (Herwati, 2010).

DS adalah jumlah rata-rata gugus per-unit anhidroglukosa yang disubstitusikan oleh gugus lain. Apabila gugus yang menggantikan berupa gugus

anhidroksil pada tiap unit anhidroglukosa diesterifikasi dengan satu buah gugus asetil maka nilai DS sebesar 1 (Wurzburg, 1989).

Karakteristik fisik pati dapat diamati dengan menggunakan parameter rheologi yang meliputi viskositas, kemampuan mengembang maupun tingkat kelarutan yang dihasilkan. Semakin tinggi konsentrasi reaktan biasanya viskositas akan semakin tinggi. Selain itu juga metode pengeringan mempengaruhi viskositas pati yang dihasilkan.

Kemampuan mengembang merupakan suatu proses pengukuran kapasitas hidrasi produk karena berat pati yang diukur berhubungan dengan kemampuan mengembang granula pati didalam air. Modifikasi pati mempengaruhi kemampuan mengembang, yang tidak bergantung pada konsentrasi substrat ataupun konsentrasi asam yang ditambahkan, tetapi merupakan hasil interaksi ketiga faktor yang digunakan. Kadar amilosa dan komposisi ikatan amilopektin menjadi komponen utama sebagai pembentuk gel (Tang, 2005). Semakin tinggi kadar amilosa yang tergantung didalam sebuah pati ester maka akan semakin besar kemampuan mengembangnya (Davies dkk, 2008).

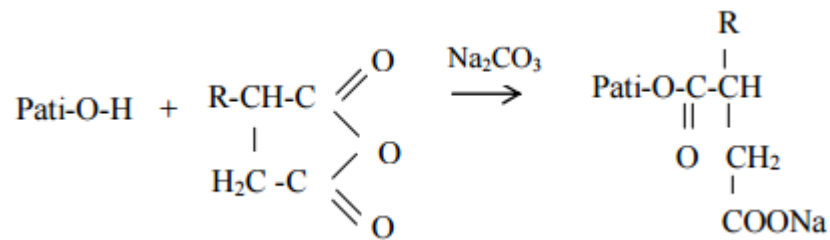
Tingkat kelarutan yang tinggi menunjukkan bahwa pati memiliki daya cerna yang tinggi pula. Tingkat kelarutan pati termodifikasi dipengaruhi oleh kombinasi antarperlakuan. Pada proses modifikasi, semakin lama waktu operasi maka akan semakin banyak senyawa amilopektin yang tereduksi sehingga pati yang dihasilkan makin mudah larut dalam air (Artiani dan Avrelina, 2009).

## **2.6 Karakteristik Pati Asetat**

### **2.6.1 Uji % Kadar Hidroksil dan DS (*Degree of Substitution*) Pati Terasetilasi**

DS (Derajat Substitusi) adalah jumlah rata-rata gugus per anhidroglukosa unit yang disubstitusikan oleh gugus lain. Apabila gugus yang menggantikan berupa satu gugus anhidroksil pada tiap unit anhidroglukosa diesterifikasi dengan satu buah gugus asetil, nilai DS sebesar 1. Apabila terdapat tiga buah gugus hidroksil yang diesterifikasi, maka nilai DS sebesar 3. Secara komersial, pati termodifikasi memiliki nilai DS 0,1 dimana rata-rata terdapat 1 gugus yang disubstitusi setiap 10 unit anhidroglukosa (Wurzburg, 1989).





Sumber: Beynum dan Roels (1985)

Gambar 10. Mekanisme reaksi serta struktur pati asetat

Gugus hidroksil (OH) yang terdapat pada pati, baik pada bagian amilosa maupun amilopektin, dapat disubstitusi dengan gugus lain untuk mengubah sifat pati. Satu *anhydroglucose unit* (AGU) terdapat empat gugus OH yang dapat disubstitusi dengan gugus lain, yaitu gugus OH yang terdapat pada C-2, C-3, C-4 (merupakan gugus OH sekunder) dan C-6 yang merupakan gugus OH primer. Gugus OH sekunder, terutama gugus OH C-2 lebih reaktif dibandingkan gugus OH primer (Tuschoff, 1989). Kereaktifan OH C-2 ini sekitar 60-65% (Van de Burg dkk., 2000).

Pati bersifat sangat hidrofilik apabila dipanaskan dalam air dengan adanya gugus OH. Sifat hidrofilik pati dapat diubah menjadi sifat hidrofilik dan hidrofobik dengan melakukan substitusi gugus OH dengan gugus lain, seperti asam propionat, asam stearat dan asam suksinat (Hustiany, 2006). Modifikasi pati pada gugus OH dengan cara esterifikasi akan menghasilkan nilai DS maksimal sebesar 3 dengan katagori persentase 50-95% serta menghasilkan karakteristik termoplastis dibandingkan pati alami (Rajan dkk, 2006).

### 2.6.2 Uji Swelling Power

*Swelling power* adalah kekuatan tepung mengembang, yang dipengaruhi oleh faktor-faktor antara lain, seperti perbandingan amilosa-amilopektin, panjang rantai dan distribusi berat molekul (Moningka, 1996). Daya kembang pati atau *swelling power* merupakan sebagai pertambahan volume dan berat maksimum yang dialami pati dalam air (Balagopan, 1988). *Swelling power* dan kelarutan dapat terjadi karena adanya ikatan non-kovalen antara molekul-molekul ada pada granula pati. Bila pati tersebut dimasukkan ke dalam air dingin, granula

pati akan menyerap air dan membengkak. Namun demikian, jumlah air yang terserap dan pembengkakannya terbatas hanya mencapai 30% (Winarno, 2002). *Swelling* merupakan sifat yang dipengaruhi oleh amilopektin (Li dan Yeh, 2001). Swinkles (1985) menyatakan bahwa nilai *swelling power* dapat diukur pada kisaran suhu terbentuknya pasta pati, yaitu sekitar 50° - 95°C dengan interval 5°C.

*Swelling power* sangat dipengaruhi oleh keberadaan gugus amilosa sebagai salah satu komponen penyusun pati. Semakin lama waktu proses mengakibatkan semakin banyak amilosa yang tereduksi, sehingga penurunan jumlah amilosa tersebut menyebabkan kenaikan *swelling power*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi penurunan harga *swelling power* produk seiring dengan peningkatan pH pada varian konsentrasi pati dan waktu dekstrinisasi yang sama, yang berarti menunjukkan pada pelakuan pH 6 didapatkan harga *swelling power* produk yang lebih optimum dibandingkan pada pH 7. Persentase kelarutan (*solubility*) dan *swelling power* dipengaruhi interaksi antara konsentrasi pati, waktu dekstrinisasi dan pH larutan. Peningkatan persentase kelarutan maltodekstrin berbanding lurus dengan *swelling power* (Nurfida dan Puspitawati, 2011).

### 2.6.3 Uji *Solubility*

Kelarutan (*Solubility*) adalah jumlah dari suatu zat yang dapat larut dalam suatu pelarut. Satuan yang pada umumnya digunakan adalah gr/ml. Besarnya kelarutan suatu zat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti jenis pelarut dimana senyawa polar akan mudah larut dalam senyawa polar sedangkan senyawa non-polar akan larut dalam senyawa non-polar, dan suhu yang tinggi akan mengakibatkan zat mudah larut dalam pelarut akibat semakin renggangnya jarak antara molekul zat padat tersebut. Nilai kelarutan pati sangat bermanfaat dalam menentukan jumlah optimal dari pati yang akan digunakan untuk proses produksi atau konversi, sehingga akan dihasilkan produk dengan karakteristik yang diinginkan serta dapat menghindari penggunaan pati yang berlebih. Tujuan dilakukan pengujian *solubility* yaitu memperkirakan ukuran atau volume yang digunakan dalam proses produksi sehingga jika pati mengalami *swelling power*, wadah yang digunakan masih bisa menampung pati tersebut dan mengetahui suatu produk mudah dicerna dalam sistem pencernaan tubuh (Suriani, 2008). Dengan

demikian, kelarutan pada suatu bahan dapat dilihat dari daya terabsorpsi dalam air sehingga tidak terbentuk emulsi. Dengan demikian Kelarutan pati yang terbatas di dalam air. Kemampuan pati untuk membentuk tekstur yang kental dan gel akan menjadi masalah apabila dalam proses pengolahan diinginkan konsentrasi pati yang tinggi namun tidak diinginkan kekentalan dan struktur gel yang tinggi, maka dari itu dilakukannya uji kelarutan pati untuk mendapatkan produk yang diinginkan.

#### 2.6.4 Sifat Psikokimia dan Rheologi Pati Termodifikasi

Sifat psikokimia pati yaitu sifat yang menunjukkan morfologi, struktur, dan kristalinitas dari pati. Sifat ini akan berpengaruh pada granula pati baik dalam bentuk gel, larutan maupun kristal. Kandungan amilosa dan amilopektin memiliki pengaruh yang sangat besar pada sifat fisik pati (Ann-Charlotte Eliasson, 2004). Keduanya saling berhubungan dalam mengubah maupun membentuk sifat yang berbeda-beda tergantung pada perlakuannya. Dalam hal ini yang termasuk sifat-sifat psikokimia pati antara lain kandungan amilosa dan amilopektin, viskositas, gelatinisasi, dan *swelling power* (Murillo dkk, 2008 dalam Pudjihastuti, 2010).

Rheologi adalah ilmu yang mempelajari tentang perubahan bentuk dan aliran bahan yang biasanya digunakan pada bahan makanan. Rheologi data yang biasa dibutuhkan dalam industri makanan antara lain: *Quality control* dari produk akhir, mengevaluasi tekstur makanan, secara fungsional menentukan komposisi dalam meningkatkan produk (James N. Be Miller dkk., 1997).

Sifat-sifat psikokimia dan rheologi produk maizena termodifikasi seperti: *swelling power*, kelarutan, gugus karbonil, dan gugus karboksil memiliki standard tertentu berdasarkan pada penelitian yang sudah dilakukan terdahulu. Hubungan pengaruh pH terhadap sifat fisika-kimia pati asetilasi menunjukan bahwa semakin tinggi pH larutan awal maka *swelling power* juga akan semakin meningkat. Namun pada pH 9 terjadi penurunan hal ini disebabkan menurunnya derajat depolimerisasi (Pungky Ayu A., dkk., 2012).

## 2.7 Standar Mutu Pati Jagung

Proses pengolahan tepung jagung akan berdampak terhadap mutu pati jagung. Cara-cara yang kasar, tidak bersih dan higienis akan menyebabkan penurunan mutu dan tercemarnya jagung hasil olahan. Untuk dapat menjangkau pasaran maka ketentuan persyaratan kualitas pati jagung harus terpenuhi sesuai dengan SNI (Standar Nasional Indonesia). Syarat mutu pati jagung meliputi keadaan bau, rasa, warna, cemaran benda asing, kehalusan, kadar air, abu, serat kasar, derajat asam, kandungan logam, dan mikroba. Syarat mutu pati tepung jagung menurut SNI 01-3727-1995 sebagai berikut (Tabel 3).

Tabel 3. Syarat mutu pati jagung (SNI 01-3727-1995)

Kriteria Uji	Satuan	Persyaratan
Keadaan:		
- Bau	-	Normal
- Rasa	-	Normal
- Warna	-	Normal
- Benda asing	-	Tidak boleh
- Serangga	-	Tidak boleh
- Pati selain jagung	-	Tidak boleh
Kehalusan:		
- Lolos 80 mesh	%	Min 70
- Lolos 60 mesh	%	Min 99
Kadar air	% (b/b)	Maks 10
Kadar abu	% (b/b)	Maks 1.5
Silikat	% (b/b)	Maks 0.1
Serat kasar	% (b/b)	Maks 1.5
	ml N NaOH / 100	
Derajat asam	g	Maks 4.0
Timbal	Mg/kg	Maks 1.0
Tembaga	Mg/kg	Maks 10
Seng	Mg/kg	Maks 40
Raksa	Mg/kg	Maks 0.04
Cemaran arsen	Mg/kg	Maks 0.5
Angka lempeng total	Koloni/g	Maks $5 \times 10^6$
E.coli	APM/g	Maks 10
Kapang	Koloni/g	Maks $10^4$

## 2.8 Standar Mutu Pati Termodifikasi

Standar mutu pati termodifikasi yang dipergunakan untuk bahan makanan mengacu pada standar codex, FDA maupun yang dipergunakan di kalangan industri pati. Hal ini sangat terkait dengan sisa residu bahan kimia. Standar pati termodifikasi tertera pada Tabel 4.

Tabel 4. Spesifikasi Pati Termodifikasi dengan Mempergunakan Bahan Kimia Untuk Produk Pangan (JECFA)

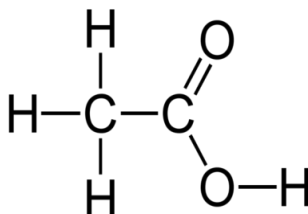
Tipe Pati Termodifikasi	Nomer INS ( <i>International Numbering System</i> )	Nomer EC ( <i>Kategori Ingredient</i> )	Kadar Bahan Kimia	Standar/ Spesifikasi
Pregelatinisasi Dekstrin	1400		HCl<0,15% atau asam ortofosfat 0,17%	PH 2,0 – 9,0
Pati Masak	1401		HCl atau asam ortofosfat <7,0% atau H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <2,0%	PH 3,0-7,0
Pati -alkali	1402		NaOH atau KOH <1,0%	PH 5,0-7,5
Pati -pencucian	1403		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dan atau CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H dengan oksigen aktif <0,45	Gugus karboksil <0,1%
			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <0,075% dan SO <sub>2</sub> <0,05%	SO <sub>2</sub> <50mg/kg
			NaCl,0,5%	Tanpa ada Cl
			KMnO <sub>4</sub> <0,2%	Mangan<50mg/kg
Pati teroksidasi	1404	E1404	Cl (sebagai NaClO)<5,5%	Gugus karboksil<1,1%
2-Pati-fosfat	1412	E1412	Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Fosfat (atau fosfor<0,04%
			POCl <sub>3</sub> <0,1%	
Pati- suksinat	1450	E1450	Oktenil suksinat anhidrat(OSA)<3%	Gugus oktenilsuksinat<0,03%
Pati- Hidroksipropilat	1440	E1440	Propil oksida<10%(atau 25%)	Propilen klorohidrin<1mg/kg Gugus hidroksipropil< 7,0%
Pati -asetat	1420	E1420	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O, asam asetat glasial	
			Vinil asetat<7,5%	Gugus asetil<2,5%
			Asam adipat dan asetat anhidrat<0,12%	
Mono pati fosfat	1410	E1410	Asam ortofosfat atau sodium atau potasium fosfat atau sodium tripoly fosfat	Fosfat<0,4%
Pati hidroksipropil fosfat	1442	E1442	Sodium trimetafosfat atau fosfor oksida dan propilen oksida<10%	Propilen klorohidrin < 1mg/kg (atau 5mg/kg) Gugus hidroksipropil < 4,0%
Pati asetat adipat	1422	E-1422	Asetat anhidrat dan adipat anhidrat< 0,12%	Gugus asetat <2,5% dan gugus adipat< 0,135%
Pati asetat fosfat	1414	E1414	Fosfor oksida klorida dan asetat anhidrat < 10% (atau 8% atau vinil asetat < 7,5%)	Gugus asetil <2,5% dan fosfat 0,04%

Standar pati termodifikasi yang diimplementasikan untuk produk pangan pada dasarnya sudah merujuk dan mengikuti ketentuan yang dipersyaratkan oleh FDA (Food and Drug Administration) dimana sebelumnya telah melewati tahapan yang cukup panjang sehingga mencapai titik aman untuk dikonsumsi. Standarisasi tersebut perlu menjadi suatu acuan negara atau pihak importir terkait dengan keamanan konsumen, dimana terkadang pada umumnya belum banyak menjadi sorotan suatu industri pengguna, kalau belum ada suatu kasus tertentu terkait dengan keamanan produk.

Berdasarkan katagori jenis bahan kimia yang dipergunakan pada proses modifikasi pati pada Tabel 2, bahan kimia tersebut pada umumnya tidak akan langsung memberikan efek yang signifikan pada manusia yang mengkonsumsi. Namun demikian, lebih karena akan dapat menimbulkan efek akumulasi residu bahan kimia yang dapat membahayakan bagi kesehatan manusia di kemudian hari. Efek karsinogenik yang dapat ditimbulkan diantaranya yaitu penggunaan bahan kimia asam suksinat dalam dosis tertentu yang dapat merusak ginjal dan dalam dosis yang akut dapat mengakibatkan semakin meningkatnya potensi konsumen untuk mengalami gagal ginjal. Beberapa produsen pati termodifikasi pada umumnya memiliki kriteria mutu tersendiri terkait dengan pemenuhan permintaan konsumen.

## 2.9 Asam Asetat Glasial

Asam asetat glasial (asam cuka) atau *glacial acetic acid* merupakan senyawa organik yang termasuk dalam golongan *carboxylic acid*. Asam asetat atau lebih dikenal sebagai asam cuka ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) adalah suatu senyawa berbentuk cairan, tak berwarna, berbau menyengat, memiliki rasa asam yang tajam dan larut di dalam air, alkohol, gliserol, dan eter. Pada tekanan atmosferik, titik didihnya  $118,1^\circ\text{C}$ . Asam asetat mempunyai aplikasi yang sangat luas di bidang industri dan pangan. Di Indonesia, kebutuhan asam asetat masih harus di import, sehingga perlu diusahakan kemandirian dalam penyediaan bahan (Hardoyono, 2007).



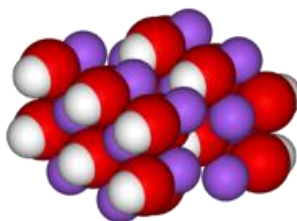
*Sumber: wikipedia, 2016*

Gambar 11. Struktur Asam Asetat

Asam asetat merupakan pereaksi kimia dan bahan baku industri yang penting untuk menghasilkan berbagai senyawa kimia. Asam asetat digunakan dalam produksi polimer seperti polietilena tereftalat, selulosa asetat, dan polivinil asetat, maupun berbagai macam serat dan kain. Asam asetat digunakan sebagai pengatur keasaman dalam industri makanan. Asam asetat encer juga sering digunakan sebagai pelunak air di rumah tangga. Penggunaan asam asetat lainnya, termasuk penggunaan dalam cuka relatif kecil (Setiawan, 2007).

## 2.10 Natrium Hidroksida

Natrium hidroksida merupakan suatu basa kuat yang sangat mudah larut dalam air. Senyawa ini biasa disebut sebagai soda kaustik, atau soda api karena sifatnya yang terasa panas dan licin jika terkena kulit. NaOH merupakan senyawa *ionic* yang memiliki titik lebur  $318^{\circ}\text{C}$  dan titik didih  $1390^{\circ}\text{C}$ . NaOH sangat mudah larut dalam air dan kelarutannya bersifat eksotermis.



*Sumber: Wikipedia, 2016*

Gambar 12. Struktur Natrium Hidroksida

NaOH banyak digunakan didalam laboratorium kimia adalah untuk reagen sumber ion hidroksida,  $\text{OH}^-$ . Hal ini berdasarkan pertimbangan bahwa basa NaOH sangat mudah larut. Selain itu, NaOH juga banyak digunakan sebagai standar

sekunder pada eksperimen titrasi asam basa. Akan tetapi, penyimpanan larutan NaOH yang telah distandarisasi harus dalam ruang tertutup karena sifat NaOH yang bersifat higroskopis membuat larutannya juga mudah untuk menyerap gas CO<sub>2</sub> dalam atmosfer. Hal ini akan mempengaruhi konsentrasi larutan NaOH sendiri. Dalam dunia industri, NaOH banyak digunakan dalam industri pembuatan sabun, detergen, industri tekstil, pemurnian minyak bumi, dan pembuatan senyawa natrium lainnya.